

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-165887

(43)Date of publication of application : 23.06.1998

(51)Int.Cl.

B05D 5/06
B05D 1/36
B05D 7/24
C09D133/14
C09D167/00
C09D175/04
C09D201/06

(21)Application number : 08-335284

(71)Applicant : NOF CORP

(22)Date of filing : 16.12.1996

(72)Inventor : SATO ATSUSHI
YAMAMOTO TOSHIO

(54) METALLIC COATING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new metallic coating method of two-coat and one-bake method excellent in the appearance quality of a coating film and coating workability.

SOLUTION: By this coating method, a base coating material having the following compsn. is applied on the surface of a body to be coated. The coating material consists of 100 pts.wt. of a compsn. comprising (A) 25 to 80wt.% polyol resin, (B) 18 to 55wt.% hardening agent, (C) 2 to 20wt.% crosslinked polymer fine particles having 0.5 to 25.0wt.% crosslinking agent concn., 0.10 to 1.50 Δ SP from the polyol resin and 0.50 to 3.00 Δ SP from a clear coating resin, and (D) 1 to 50 pts.wt. of a metallic pigment. The coating material is applied in such a manner that the solid content and the complex elastic modulus of the coating film are 30 to 90wt.% and 5 to 100dyn/cm², respectively. Then a clear coating material is applied by a wet-on-wet method on the base coating film and then two layers are hardened at one time.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-165887

(43)公開日 平成10年(1998)6月23日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
B 0 5 D 5/06	1 0 1	B 0 5 D 5/06 1 0 1 A
1/36		1/36 B
7/24	3 0 2	7/24 3 0 2 V
C 0 9 D 133/14		C 0 9 D 133/14
167/00		167/00

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平8-335284	(71)出願人	000004341 日本油脂株式会社 東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号
(22)出願日	平成8年(1996)12月16日	(72)発明者	佐藤 篤 神奈川県横浜市戸塚区下倉田町992-5
		(72)発明者	山本 登司男 神奈川県横浜市港南区日野8-20-15-1202

(54)【発明の名称】 メタリック塗装方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 塗膜外観品質及び塗装作業性に優れた2コート1ベーク方式の新規なメタリック塗装方法を提供する。

【解決手段】 (A) ポリオール樹脂25～80重量%、(B) 硬化剤18～55重量%、及び(C) 架橋剤濃度0.5～25.0重量%で、ポリオール樹脂との△SP0.10～1.50で、かつクリアーコート用樹脂との△SP0.50～3.00なる関係にある架橋重合体微粒子2～20重量%から成る組成物100重量部あたり、(D) メタリック顔料1～50重量部含有するベースコートを被塗物表面に、その塗着時の固形分が30～90重量%、塗着時の複素弾性率が5～100dyn/cm²になるように塗装せしめ、次いで該ベースコート皮膜上にウエットオンウエット方式により、クリアーコートを塗装し同時に硬化させるメタリック塗装方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) ポリオール樹脂25～80重量%、
(B) 硬化剤18～55重量%、及び(C) 架橋剤濃度
0.5～25.0重量%で、ポリオール樹脂との ΔSP
0.10～1.50で、かつクリアーコート用樹脂との
 ΔSP 0.50～3.00なる関係にある架橋重合体微
粒子2～20重量%から成る組成物100重量部あた
り、(D) メタリック顔料1～50重量部含有するベ
ースコートを被塗物表面に、その塗着時の固形分が30～
90重量%、塗着時の複素弾性率が5～100 dyn/cm²
になるように塗装せしめ、次いで該ベースコート皮膜上
にウェットオンウェット方式により、クリアーコートを
塗装し同時に硬化させることを特徴とするメタリック塗
装方法。

【請求項2】ポリオール樹脂(A)が、アクリル樹脂、
アルキド樹脂、ポリエステル樹脂から選ばれた少なくと
も1種の樹脂で、数平均分子量が1000～50000
である請求項1記載のメタリック塗装方法。

【請求項3】硬化剤(B)がアミノ樹脂又はポリイソシ
アネート化合物である請求項1記載のメタリック塗装方
法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定のベースコ
ート上にクリアーコートをウェットオンウェット方式によ
り塗装し、同時に硬化させることにより被塗物に対して
良好な付着性、外観性を簡便な方法で付与するための新
規なメタリック塗装方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、自動車ボディー外板面等の塗装方
法として、メタリック顔料を含むベースコート上に、ウ
ェットオンウェット方式によりクリアーコートを塗装
し、同時に焼き付け硬化させる2コート1ベーク塗装方
法が知られている。この塗装方法は、優れた仕上がり外
観性、高耐久性、高耐溶剤性、高耐薬品性、高耐色落ち
性等の高品質塗膜を効率的に得る方法として、特に自動
車のライン塗装に適している。

【0003】この塗装方法によって高外観品質を得るた
めには、ベースコート中のメタリック顔料の配向不良を
防止する吹きムラの抑制(メタリック顔料の配向性の指
標をフィリップフロップ性と言う。)やクリアーコート
塗装によるベースコートのもどりムラを防止することが
重要である。すなわち、ベースコートとクリアーコート
が混和すると、ベースコート中のメタリック顔料粒子の
配向が不良になったり、光沢低下が起こったりして仕上
がりが不良となる。このため従来は、セルローズ・アセ
テート・ブチレートをベースコート用樹脂として導入し
たり、塗装条件の変更、すなわち、ベースコートを2回
塗りとしたり、ベースコートとクリアーコートのウェッ
トオンウェットのインターバルを長くしたり、ベースコ

ートの粘度を高くする等の方法を用いたりして、メタリ
ックの動きムラ、もどりムラを制御していたが、仕上
がり外観性の向上効果は認められるものの、必ずしも十分
な効果は認められなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ベースコ
ートの塗着時の固形分と、複素弾性率の値を規定し、さら
にポリオール樹脂とクリアーコート用樹脂とのSP値の
差が規定された架橋重合体微粒子をベースコートに用い
ることにより、塗膜外観品質(フィリップフロップ性、
平滑性、鮮明度等)及び塗装作業性(研ぎシミ性、タレ
性、ワキ性等)に優れた2コート1ベーク方式の新規な
メタリック塗装方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、2コート
1ベーク方式で被塗物に対して良好な付着性、外観性等
を簡便な方法で付与する方法を開発すべく鋭意研究を重
ねた結果、ベースコートの塗着時の固形分と、複素弾性
率の値を規定し、さらに架橋重合体微粒子とポリオール
樹脂及び架橋重合体微粒子とクリアーコート用樹脂との
SP値の差が規定された架橋重合体微粒子をベースコ
ートに用いて2コート1ベーク方式で被塗物上に塗装する
方法によって、上記目的を達成できることを見だし、
本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、

(A) ポリオール樹脂25～80重量%、(B) 硬化剤
18～55重量%、及び(C) 架橋剤濃度0.5～2
5.0重量%で、ポリオール樹脂との ΔSP 0.10～
1.50で、かつクリアーコート用樹脂との ΔSP 0.
50～3.00なる関係にある架橋重合体微粒子2～2
0重量%から成る組成物100重量部あたり、(D) メ
タリック顔料1～50重量部含有するベースコートを被
塗物表面に、その塗着時の固形分が30～90重量%、
塗着時の複素弾性率が5～100 dyn/cm²になるように
塗装せしめ、次いで該ベースコート皮膜上にウェットオ
ンウェット方式により、クリアーコートを塗装し同時に
硬化させることを特徴とするメタリック塗装方法であ
る。本発明における ΔSP は、架橋重合体微粒子とポリ
オール樹脂又はクリアーコート用樹脂との差である溶解
性パラメーター(Solubility ParameterをSPと略す)を
表し、物質の溶解に関する尺度を示したものである。す
なわち、樹脂を構成する高分子間の凝集力が、高分子-
溶媒間の親和力より弱い場合溶解し、その時の溶媒の極
性が樹脂の極性を示す尺度となる。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明について、詳細に説
明する。本発明に用いる(A)成分であるポリオール樹
脂は25～80重量%、好ましくは30～70重量%、
より好ましくは50～60重量%用いる。ポリオール樹
脂が25重量%未満の場合は、塗膜の耐薬品性に劣り、
また80重量%を越える場合は塗膜の耐湿性に劣る。本

発明に用いるポリオール樹脂としては、それ自体すでに公知のものであるアクリル樹脂、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、シリコン変性ポリエステル樹脂、フッ素樹脂、ウレタン樹脂、好ましくはアクリル樹脂、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、より好ましくはアクリル樹脂、アルキド樹脂の1種または2種以上の混合物であり、これらは硬化剤と反応し得る官能基として水酸基を有している。本発明に用いるポリオール樹脂の数平均分子量は、1000~50000、好ましくは3000~45000の範囲で用いられる。ポリオール樹脂の数平均分子量が1000未満の場合は、塗膜の耐薬品性に劣り、また50000を越える場合は塗膜の外観性に劣る。

【0007】本発明に用いる硬化剤としては前記ポリオール樹脂の水酸基と反応し得るものであり、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する芳香族系または脂肪族系のポリイソシアネート化合物で、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン1,4-ジイソシアネート等のイソシアネート化合物やイソシアネート化合物をエタノール、ヘキサノール等のアルコール類；フェノール、クレゾール等のフェノール性水酸基を有する化合物；アセトキシム、メチルエチルケトキシム等のオキシム類；ε-カプロラクタム、γ-カプロラクタム等のラクタム類等のブロック剤で封鎖したブロックイソシアネート化合物等が挙げられる。更にアミノ樹脂、すなわち尿素樹脂、チオ尿素樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等の含窒素化合物のホルムアルデヒド縮合物や、該縮合物の低級アルキルエーテル（アルキル基の炭素数は1ないし4）化合物等が挙げられる。その他に無水酪酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等の多価カルボン酸無水物等が挙げられる。これらの硬化剤の中で、好ましくはアミノ樹脂、ポリイソシアネート化合物、より好ましくはブロックイソシアネート化合物、メラミン樹脂等が使用される。

【0008】本発明に用いる(C)成分である架橋重合体微粒子は、架橋剤濃度0.5~25.0重量%で、ポリオール樹脂とのΔSP0.10~1.50で、かつクリアーコート用樹脂とのΔSP0.50~3.00なる関係にある架橋重合体微粒子であって、その割合は2~20重量%、好ましくは3~15重量%、より好ましくは5~12重量%用いる。架橋重合体微粒子が2重量%未満の場合は、レオロジー効果が小さく、セバレート性、フィリップフロップ性が低下するため好ましくない。また、20重量%を超える場合はレオロジー効果が強すぎて、塗膜表面の凹凸が大となり好ましくない。架橋重合体微粒子の平均粒径の好ましい範囲は0.01~10μm、より好ましい範囲は0.4~0.8μmのものをを用いる。平均粒径が0.01μm未満の場合は、架

橋重合体微粒子が不安定になり塗料中で凝集し塗膜の外観性を向上することができず、10μmを超える場合は粒子自身が大粒径であること及び粒子表面の水酸基の反応性が低下するため、塗膜表面の凹凸が大となり好ましくない。

【0009】本発明に用いる(C)成分である架橋重合体微粒子は、ポリオール樹脂とのΔSPが0.10~1.50、好ましくは0.20~1.00、より好ましくは0.35~0.60及びクリアーコート用樹脂とのΔSPが0.50~3.00、好ましくは0.60~2.80、より好ましくは0.65~2.50なる関係にある。ポリオール樹脂とのΔSPが0.10未満の場合は、フィリップフロップ性に劣り、反対に1.50を超える場合は塗膜の外観性、付着性、フィリップフロップ性に劣るため好ましくない。又、クリアーコート用樹脂とのΔSPが0.50未満の場合は、セバレート性が低下して塗膜の外観性に劣り、反対に、3.00を超える場合は塗膜の外観性、付着性に劣るため好ましくない。高分子化合物のSP値を直接測定することはできないため、SP値の測定方法はSP値が既知の低分子化合物を使って間接的に測定するが、ここでは、溶剤可溶範囲の中点を求めるトレランス法を用いる。トレランス法の溶媒は、非極性溶剤としてヘキサンを（ヘキサントレランス）、極性溶剤として脱イオン水を（水トレランス）用いる。従って、ヘキサントレランスは樹脂の極性の低さを示す指標（SPmin）となり、水トレランスは樹脂の極性の高さを示す指標（SPmax）となる。測定方法は、材料1gをアセトンで50倍に希釈し、この希釈溶液にヘキサンまたは水を徐々に添加し、溶液が白濁した時の添加量より求める。[材料1g]+[アセトン49g]+[ヘキサンA g]で白濁点を測定し、[材料1g]+[アセトン49g]+[水B g]で白濁点を測定してSP値を求める。即ち、 $SP_{min} = (49 \times 9.9 + A \times 7.3) / (49 + A)$ 、 $SP_{max} = (49 \times 9.9 + B \times 23.4) / (49 + B)$ 、 $SP = (SP_{min} + SP_{max}) / 2$ 。

【0010】本発明に用いる(C)成分である架橋重合体微粒子中の架橋剤濃度は0.5~25.0重量%、好ましくは1.0~20.0重量%、より好ましくは2.0~15.0重量%用いる。架橋重合体微粒子中の架橋剤濃度が0.5重量%未満の場合は、粒子内の架橋密度が低すぎるため非水系塗料に用いた場合、溶剤により粒子が膨潤し粘度が高くなって製造が困難となる。又、反対に25.0重量%を超えると粒子内で未反応の架橋剤が粒子間で反応を行い粒子の凝集が起こり塗膜の外観性、付着性、フィリップフロップ性に劣るため好ましくない。本発明に用いる(C)成分である架橋重合体微粒子は、架橋剤成分である多官能ビニル型単量体を必須構成成分とし、必要に応じて水酸基含有単官能ビニル型単量体や他のビニル型単量体等の単官能ビニル型単量体を

混合することができる。多官能ビニル型単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルテレフタレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-1,3-ジ(メタ)アクリロキシプロパン、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロキシエトキシ]フェニル]プロパン、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、さらにこれらのうちで活性水素を有するものでイソシアネート化合物で変性したウレタン(メタ)アクリレート等があげられ、1種または2種以上の混合物として用いられる。

【0011】水酸基含有単官能ビニル型単量体としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられ、1種または2種以上の混合物として用いられる。更に、他のビニル型不飽和単量体としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリルアミド、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カブロン酸ビニル、スチレン、ビニルトルエン、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、ブタジエン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、(メタ)アクリロニトリル、フマル酸ジブチル、無水マレイン酸、アリルグリシジルエーテル、アリルアルコール等が挙げられ、使用する塗膜に応じて該架橋重合体微粒子の相溶性、ガラス転移温度、酸価等を調整する目的で1種または2種以上の混合物として用いられる。

【0012】本発明に用いる架橋重合体微粒子は、これらのビニル型単量体を用いて界面活性剤の存在下、乳化重合法により製造することができる。ここで、乳化重合

に用いる界面活性剤としては、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、両性イオン系界面活性剤のいずれも使用可能である。以下に該適用界面活性剤の代表的なものを例示する。

(1) アニオン系界面活性剤

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ジオクチルコハク酸カリウム、ラウロイルメチルタウリン酸ナトリウム、ポリオキシジエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ラウリルリン酸カリウム。

(2) カチオン系界面活性剤

オクタデシルアミン酢酸塩、テトラデシルアミン酢酸塩、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、テトラデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、オキシエチレンドデシルアミン。

(3) 非イオン系界面活性剤

ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル。

(4) 両性イオン系界面活性剤

ジメチルアルキルラウリルベタイン、アルキルグリシン。界面活性剤の使用量は、使用する界面活性剤の乳化能に関係するものであり、実験によって最適な界面活性剤の量を適宜選択する必要があるが、通常使用量は水に対して0.02~7重量%、好ましくは0.05~5重量%の範囲で乳化重合を行うのが望ましい。ここで、界面活性剤の濃度が0.02重量%未満では、十分な乳化能が発揮されずに凝集、ゲル化等の不具合を生じ、7重量%を超える場合には、後の水分離作業が困難になるか、あるいはこれより得られた重合体非水分散液を添加した塗料より得られた塗膜の耐水性に悪影響を及ぼす。乳化重合に使用する重合開始剤としては、有機過酸化物、無機過酸化物、アゾ系重合開始剤およびレドックス系重合開始剤等がある。有機過酸化物としては、例えばベンゾイルペルオキシド、t-ブチルヒドロペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド等が挙げられ、無機過酸化物としては、例えば過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等が挙げられ、アゾ系重合開始剤としては、例えば2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)等が挙げられ、レドックス系重合開始剤としては、例えば過酸化水素-第一鉄塩、過硫酸塩、酸性亜硫酸ナトリウム、クメンヒドロペルオキシド-第一鉄塩、ベンゾイルペルオキシド-N,N-ジメチルアニリン等が挙げられるが、本発明における乳化重合は、重合開始剤の種類によって特に制限を受けるものではない。このようにして架橋重合体微粒子はラテックスの形態で得られるが、溶剤型塗料に適用するには水分を除く必要がある。この方法としては、噴霧乾燥による

方法と非水分散系に転換する方法の2通りがある。ところが、噴霧乾燥法では、乾燥の際に架橋重合体微粒子が凝集しやすく、本発明の効果を発揮しにくくするため好ましくない。一方、非水分散系に転換する方法では、粒子凝集が起こりにくいため好ましい方法といえる。この方法としては、水系分散液に20℃における水の溶解度が5重量%以下の有機溶剤を加え、その後有機酸アミノ塩を添加し静置することにより系は有機層と水層の2層に分離する。

【0013】ここで使用される20℃における水の溶解度が5重量%以下である有機溶剤は、単一溶剤あるいは混合溶剤のいずれも使用可能であるが、単一溶剤系で使用する場合はアルコール系溶剤あるいはケトン系溶剤を使用するのが望ましく、他の溶剤、例えば脂肪族系溶剤や芳香族系溶剤等の非極性溶剤を単独で用いた場合には架橋重合体微粒子が凝集することがあるため好ましくない。単一溶剤系として使用可能な20℃における水の溶解度が5重量%以下のアルコール系溶剤としては、例えば2-エチル-1-ブチルアルコール、3-ヘプチルアルコール、1-オクチルアルコール、2-オクチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、1-ノニルアルコール、3, 5, 5-トリメチル-1-ヘキシルアルコール、1-デシルアルコール、1-ウンデシルアルコール、1-ドデシルアルコール等があり、ケトン系溶剤としては、例えばメチルn-プロピルケトン、メチルiso-プロピルケトン、ジエチルケトン、メチルn-ブチルケトン、メチルiso-ブチルケトン、メチルn-ペンチルケトン、ジn-プロピルケトン、ジiso-ブチルケトン、エチルn-ブチルケトン等があるが、本発明はこれらに限定されるものではなく、またこれらの溶剤を単独でなく2種以上を任意の割合で混合して用いることもできる。2種以上の溶剤を混合して用いる場合には、アルコール系溶剤あるいはケトン系溶剤のうち少なくとも1つを含み、20℃における水の溶解度が5重量%以下になるように溶剤組成を調整すればよく、この際使用することのできる溶剤として、アルコール系溶剤としては前述のアルコール系溶剤以外に、例えばn-ブチルアルコール、n-ペンチルアルコール、n-ヘキシルアルコール、sec-ブチルアルコール、iso-ブチルアルコール、2-ペンチルアルコール、3-ペンチルアルコール、2-メチル-1-ブチルアルコール等があり、ケトン系溶剤としては前述のケトン系溶剤以外にメチルエチルケトン等がある。アルコール系溶剤、ケトン系溶剤以外の有機溶剤としては、脂肪族系溶剤、芳香族系溶剤、エステル系溶剤を用いることが可能であり、脂肪族系溶剤としては例えば、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等がある。芳香族系溶剤としては例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等がある。エステル系溶剤としては、例えば酢酸エチル、酢酸n-プロピ

ル、酢酸 iso-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸iso-ブチル等があるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0014】添加する有機酸アミノ塩に使用される有機酸としては、有機カルボン酸類、有機スルホン酸類、有機リン酸類等がある。かかる例として、有機カルボン酸類としては例えば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸等があり、有機スルホン酸類としては、例えばメタンスルホン酸、エタンスルホン酸等があり、有機リン酸類としては、例えばモノメチルリン酸、モノエチルリン酸、ジメチルリン酸、ジエチルリン酸等がある。一方、アミンとしては、1級アミン、2級アミン、3級アミンのいずれも使用可能であり、かかる例として、1級アミンとしては、例えばモノエチルアミン、iso-プロピルアミン、n-ブチルアミン等があり、2級アミンとしては、例えばジメチルアミン、ジエチルアミン、ジエタノールアミン等があり、3級アミンとしては、例えばトリエチルアミン、トリプロピルアミン、ジメチルエタノールアミン、ピリジン等があるが、本発明はこれらに限定されるものではない。上記の有機酸とアミンとの組み合わせからなる有機酸アミノ塩は、所定量の有機酸とアミンを常温で混合することにより容易に製造される。

【0015】上記の非水分散系に転換する方法によると、架橋重合体微粒子は添加された有機酸アミノ塩により、粒子表面に存在する界面活性剤の電気二重層形成による水中での電氣的安定化が阻害され、有機層に分散される。分離した水を除去した後、有機溶剤層中に存在する残留水分は、該有機溶剤層に、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチル等のオルトカルボン酸エステルを加えた後加温して分解するか、常圧下で共沸蒸留を行うか、あるいは760mm Hg未満において50～100℃の範囲の温度で減圧脱水を行うことにより除去して非水分散液を得る。

【0016】以上のようにして得られた組成物100重量部あたり(D)成分としてメタリック顔料を1～50重量部、好ましくは5～40重量部、より好ましくは10～20重量部使用することによりベースコートが得られる。メタリック顔料が1重量部未満の場合は下地隠蔽性に劣り、50重量部を超えると、メタリック顔料の配向が不良となり外観性に劣り好ましくない。メタリック顔料としてはアルミニウムフレークが一般的に使用される。本発明のベースコートを塗料化するには、(A)から(D)成分を通常の塗料製造に用いられる分散機器、例えばボールミル、サンドミル、アトライター等により通常の添加方法で混合して塗料化することができる。本発明のベースコートは必要に応じてその他の添加剤、例えば、表面調整剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、消泡剤等が配合されてもよい。以上のようにして得られたベースコートは、通常の塗装方法、例えばエアスプレー塗装、エアレススプレー塗装、静電塗装等によ

て通常の被塗物、例えば金属やその他の無機材料、プラスチックやその他の有機材料に乾燥塗膜厚で5~30 μ m、好ましくは10~20 μ mの範囲で塗装し、室温で1~10分間放置する。ベースコート用の希釈溶剤としては、前述のアルコール系溶剤、ケトン系溶剤、脂肪族系溶剤あるいは芳香族系溶剤を使用することができる。本発明はこれらに限定されるものではなく、またこれらの溶剤を単独あるいは2種以上を任意の割合で混合して用いることができる。

【0017】本発明のベースコートを被塗物に塗装する際、その塗着時の固形分が、30~90重量%、好ましくは40~80重量%、より好ましくは72~76重量%及び塗着時の複素弾性率が5~100dyn/cm²、好ましくは20~70dyn/cm²、より好ましくは28~48dyn/cm²になるように塗装せしめる。塗着時の固形分は、希釈溶剤により調整し、塗着時の複素弾性率は使用する樹脂の特性に応じて架橋重合体微粒子のSP値および含有量により調整される。塗着時の固形分が30重量%未満ではフィリップフロップ性(F.F.性)が低下して塗膜の外観性に劣り、反対に90重量%を超える場合も塗膜の外観性に劣るため好ましくない。同様に、塗着時の複素弾性率が5dyn/cm²未満ではF.F.性が低下して塗膜の外観性に劣り、反対に100dyn/cm²を超える場合も塗膜の外観性に劣るため好ましくない。

【0018】塗着時の固形分は、被塗物が塗装された直後のウェット塗膜重量に対する焼付後の不揮発分である乾燥塗膜重量の割合を表したものである。測定方法は、100×100mmのアルミホイルの重量を測定し(重量A)、被塗物に張り付け塗装する。塗装完了後1分でアルミホイルを剥がしとり、溶剤が揮散しないように内側に折りたたみ、重量を測定する(重量B)。アルミホイルを広げ、140℃に調整された乾燥機に20分間入れ、溶剤を揮散させる。室温まで冷却後、重量を測定する(重量C)。次式により塗着時固形分(%)を算出する。

$$\text{塗着時固形分}(\%) = \{ (\text{乾燥塗膜重量}) / (\text{ウェット塗膜重量}) \} \times 100 = [\{ (\text{重量C}) - (\text{重量A}) \} / \{ (\text{重量B}) - (\text{重量A}) \}] \times 100$$

【0019】本発明にもちいる複素弾性率は、粘弾性の指標の1つであり、複素弾性率が大きいものはレオロジー効果の大きい材料であることを示す。測定方法は、塗料中の有機溶剤をエバポレーターによって取り除き、目的の固形分になるように調整する。このサンプルをソリキッドメーターMR300(レオロジー社製)にて、コーンおよびプレートを選択し、周波数を調整することによって得ることができる。

【0020】以上のようにして被塗物にベースコートを塗装した後、ウェットオンウェット方式によりクリアーコートを乾燥塗膜厚で10~100 μ m、好ましくは20~50 μ mの範囲で塗装し、室温で1~10分間放置

した後、130~150℃で20~30分間ベースコートと同時に加熱硬化せしめ完成塗膜を得る。本発明に用いるクリアーコートとしては既知のものが使用でき、具体的にはポリオール樹脂と同様なアクリル樹脂、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、シリコン変性ポリエステル樹脂、フッ素樹脂、ウレタン樹脂等が使用できる。硬化剤としてはベースコートと同様な水酸基と反応し得る1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する芳香族系または脂肪族系のポリイソシアネート化合物で、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,6-ヘキサメレンジイソシアネート、シクロヘキサン1,4-ジイソシアネート等のイソシアネート化合物やイソシアネート化合物をエタノール、ヘキサノール等のアルコール類; フェノール、クレゾール等のフェノール性水酸基を有する化合物; アセトキシム、メチルエチルケトキシム等のオキシム類; ϵ -カプロラクタム、 γ -カプロラクタム等のラクタム類等のブロック剤で封鎖したブロックイソシアネート化合物や、更にアミノ樹脂、すなわち尿素樹脂、チオ尿素樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等の含窒素化合物のホルムアルデヒド縮合物や、該縮合物の低級アルキルエーテル(アルキル基の炭素数は1ないし4)化合物等及びその他に無水酪酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等の多価カルボン酸無水物等が使用できる。さらに、近年省資源や公害対策の要請で塗料の溶剤量を減らすハイスリッド化が注目されているが、本発明のベースコートは仕上がり塗膜の性能および外観性に悪影響なしにハイスリッド化を可能にする。本発明で用いる架橋重合体微粒子を含むベースコートは、何ら欠点を生ずることなくハイスリッド化が可能である。

【0021】

【実施例】以下、製造例、実施例、比較例により本発明を具体的に説明するが、例中の部は重量部、%は重量%である。

製造例1

(a) 架橋重合体微粒子の水系分散液の製造
攪拌装置、還流冷却器、滴下槽および温度計を備えたフラスコに、第1表1(a)の配合に基づき、まず脱イオン水300部と界面活性剤5部を仕込んで80℃に加熱した。次いで、重合開始剤1部を仕込み、単官能および多官能ビニル型単量体の混合液100部を3時間かけて滴下し、さらに2時間80℃で重合させて第1表1(a)の特性値を有する架橋重合体微粒子の水系分散液A1を得た。

(b) 架橋重合体微粒子の非水系分散液の製造
次に第2表に示すように、得られた上記反応溶液中の水系分散液A1の406部にメチルイソブチルケトン200部を仕込み、攪拌しながら60℃に昇温し、続いて酢酸-ピリジン塩水溶液20部を加え温度を60℃に保持

しながら10分間攪拌した後、30分間静置させた。2層に分離した下層の水層を除去した。残された有機溶剤層を減圧脱水(70℃、100mmHg、20分間)することによって残留水分を除去し、第2表1(b)の特性値を有する架橋重合体微粒子の非水系分散液B1を得た。

製造例2～6

(a) 架橋重合体微粒子の水系分散液の製造

製造例1(a)と同様の装置を用い第1表2(a)～6

(a)の配合に基づき、製造例1と同様の操作を行うこと*10

*とによって、それぞれ第1表2(a)～6(a)の特性値を有する架橋重合体微粒子の水系分散液A2～A6を得た。

(b) 架橋重合体微粒子の非水系分散液の製造

第2表に示す配合に基づき、上記製造例1(b)と同様の手法で架橋重合体微粒子の非水系分散液B2～B6を得た。これらの架橋重合体微粒子の非水系分散液の特性値を第2表に示した。

[0022]

[表1]

第1表

製造例	1(a)	2(a)	3(a)	4(a)	5(a)	6(a)
脱イオン水	300	300	300	300	300	300
ラウリル硫酸ナトリウム	5	5	5	5	5	5
過硫酸ナトリウム	1	1	1	1	1	1
スチレン	-	-	30	-	-	-
メチルメタクリレート	70	40	20	40	70	40
アクリル酸	-	20	-	-	-	30
n-ブチルアクリレート	10	10	20	10	13	-
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	15	20	15	20	15	20
ジビニルベンゼン	-	-	5	-	-	-
エチレングリコールジメタクリレート	-	10	10	30	-	10
1,6-ヘキサジオールジメタクリレート	5	-	-	-	2	-
架橋剤濃度(%)	5	10	15	30	2	10
平均粒径(μm) *1)	0.5	0.6	0.5	0.4	0.6	0.5
水酸基価(mg KOH/g)	65	86	65	85	65	86
SP値 *2)	10.35	11.5	9.65	10.55	10.4	12.5
加熱残分(%) *3)	25	25	25	25	25	25
架橋重合体微粒子水系分散液	A1	A2	A3	A4	A5	A6

[0023] [注]

*1) MALVERN社製“AUTOSIZER”(商品名)により測定。

*2) 前述のヘキサントレランス法により測定。

*3) JIS-K-5407.4(1990)加熱残分による。

[0024]

[表2]

第2表

製造例	1(b)	2(b)	3(b)	4(b)	5(b)	6(b)
架橋重合体微粒子の水系分散液	A1	A2	A3	A4	A5	A6
メチルイソブチルケトン	200	200	200	200	200	200
酢酸-ピリジン塩 *1)	20	20	20	20	20	20
加熱残分 *2)	30	30	30	30	30	30
粘度 *3)	283	379	261	204	388	400
平均粒径(μm) *4)	0.6	0.8	0.6	0.5	0.7	0.7
非水系分散液 *5)	B1	B2	B3	B4	B5	B6

[0025] [注]

*1) 酢酸60部を水556部に溶解した水溶液を攪拌しながらピリジン79部を添加し20%の酢酸-ピリジン塩水溶液を得、その中の20部を使用した。

*2) JIS-K-5407.4(1990)加熱残分による(架橋重合体微粒子の非水系分散液)

*3) JIS-K-5400.4.5.3(1990)回転粘度計法(20℃、60rpm、単位: mPa・s)による(架橋重合体微粒子の非水系分散液)。

*4) MALVERN社製“AUTOSIZER”(商品名)により測定(架橋重合体微粒子の非水系分散液)。

40 *5) 架橋重合体微粒子の非水系分散液

[0026] 製造例7～11

(1) アクリル樹脂A～Cの製造

還流冷却器、攪拌器、滴下ロート、温度計を取り付けた4つ口フラスコに100部のキシレンを入れ、攪拌しながら昇温し還流温度に加熱した。次いで、第3表記載の組成の単量体混合物100部とn-ブチルベルオキシベンゾエート2.0部を混合し、還流下で攪拌しながら一定の添加速度で2時間かけて添加した。添加終了後さらに2時間還流温度を保ったところで反応を終了し、それ

50 それ第3表の特性値を持つアクリル樹脂溶液A～Cを得

た。

【0027】(2) アルキド樹脂D～Eの製造

還流冷却器を付けた水分定置受器、攪拌器および窒素ガス導入管を取り付けた4つ口フラスコに、第3表記載の組成の単量体混合物100部を仕込み、攪拌しながら4時間かけて230℃まで昇温し脱水縮合反応を行い、さらに230℃の温度を3時間保ち脱水縮合反応を継続した。その後、フラスコ内にキシレン5部を添加し溶剤存*

*在下の縮合反応に切り換え、反応を続けた。樹脂酸価が10まで低下したところで反応を終了し冷却した。冷却後、キシレンをアルキド樹脂Dでは54.2部、アルキド樹脂Eでは54.4部加え均一になるように攪拌して、それぞれ第3表記載の特性値をもつアルキド樹脂を得た。

【0028】

【表3】

第3表

製造例	7	8	9	10	11
アクリル樹脂	A	B	C	—	—
スチレン	10	10	15	—	—
メチルメタクリレート	49	44	41	—	—
n-ブチルアクリレート	27	26	25	—	—
アクリル酸	1	1	1	—	—
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	13	19	18	—	—
アルキド樹脂	—	—	—	D	E
ダイズ油脂脂肪酸	—	—	—	20	20
トリメチロールプロパン	—	—	—	12.5	21
イソフタル酸	—	—	—	30	30
アジピン酸	—	—	—	14.9	13.7
ネオペンチルグリコール	—	—	—	22.6	15.3
水酸基価 (mg KOH/g)	30	44	42	60	60
加熱残分 (%) *1)	60	60	60	60	60
粘度 (25度C) *2)	R	S	Y	X	Z
SP値 *3)	9.1	8.7	8.1	8.8	8.7
数平均分子量 *4)	3000	5000	10000	10000	45000

【0029】【注】

- *1) JIS-K-5407.4(1990)加熱残分による。
- *2) JIS-K-5400 4.5.1(1990)ガードナー型泡粘度計法による。
- *3) 前述のヘキサントレランス法により測定。
- *4) ゲル浸透クロマトグラフィーによるポリスチレン換算の値。

【0030】実施例1

(1) ベースコート of the作成

第3表製造例7で得られたアクリル樹脂A；83.3部
メラミン樹脂(サイメル1158、三井サイテック社製、加熱残分80%、商品名)；50.0部

第2表製造例1(b)で得られた架橋重合体微粒子の非水系分散液B1；33.3部

アルミペースト(7160N、東洋アルミニウム社製、商品名)；23.1部

表面調整剤(モダフロー、モンサント社製、商品名)；40.2部

紫外線吸収剤(チヌビン900、チバガイギー社製、商品名)の10%キシレン溶液；10.0部

上記配合中メラミン樹脂を除いてサンドミルに仕込み、30分間分散し、粒度を10μm以下とした。次いで、上記のメラミン樹脂を仕込み5分間混合して、ベースコートを得た。次に、シンナー(キシレン/2-エチルヘキサノール=7/3重量比)で塗装粘度をフォードカッ

ブNo. 4で15秒/20℃に調製した。

(試験片の作成)リン酸亜鉛処理軟銅板(日本テストバネル工業(株)製)にカチオン電着塗料「アクアNo. 4200」(日本油脂(株)製、登録商標)を乾燥膜厚20μmとなるように電着塗装し、175℃で25分間焼き付け、次いで中塗り塗料「エビコNo. 1500シーラー」(日本油脂(株)製、登録商標)を乾燥膜厚40μmとなるようにエアスプレー塗装し、140℃で30分間焼き付け、試験板とした。この試験板に、粘度調整した上記ベースコートをインターバル1分30秒、2ステージで乾燥膜厚20μmとなるようにエアスプレー塗装し、3分間セッティング後ウエットオンウエット方式により、クリアーコート(ベルコートNo. 6200クリアー、日本油脂(株)製、登録商標)を乾燥膜厚40μmとなるようにエアスプレー塗装し、同時に140℃で30分間焼き付けて試験片を作成した。ベースコートの特性値、塗膜性能の結果を第4表に示す。

【0031】実施例2～10、比較例1～7

第4表及び第5表に示す配合を用いて実施例2～10及び比較例1～7のベースコートを実施例1と同様に調製し、試験片を作成した。ベースコートの特性値、塗膜性能の結果を第4表及び第5表に示す。

【0032】

【表4】

第4表

	実施例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ポリオール樹脂 (A) (部)	製造A 83.3	製造A 100	製造B 83.3	製造D 83.3	製造E 83.3	製造A 83.3	製造A 100	製造A 66.7	製造A 83.3	製造A 83.3
ポリオール樹脂のSP値 (2)	9.8	10	9.9	9.75	9.75	9.8	10	10	9.75	9.75
硬化剤 (B) 商品名*1) (部)	C-1158 50	BL3175 46.7	BL3175 50.7	C-1158 50	C-1158 50	C-1158 50	BL3175 46.7	BL3175 55	C-1158 50	C-1158 50
架橋重合体微粒子 (C) (部)	B1 33.3	B1 16.7	B1 40	B1 33.3	B1 33.3	B5 33.3	B3 16.7	B2 16.7	B5 33.3	B1 33.3
架橋剤濃度 (部) (%)	5	5	5	5	5	2	15	10	2	5
架橋重合体微粒子のSP値 (1)	10.35	10.35	10.35	10.35	10.35	10.4	9.65	11.5	10.35	10.35
ΔSP値 : (1) - (2)	0.55	0.35	0.45	0.6	0.6	0.6	0.35	0.6	0.6	0.6
メタリック顔料 (アルミペースト) (D) (部)	23.1	23.1	31.3	15.6	23.1	23.1	23.1	23.1	23.1	23.1
(A+B+C) 100部に対するDの固形分 (部) (A)/(B) 固形分比 (残りは(C))	15 50/40	15 60/35	10 50/38	20 50/40	15 50/40	15 50/40	15 60/35	15 40/55	15 50/40	15 50/40
表面調整剤 (部)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
紫外線吸収剤 (部)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
希釈シンナー キシレン (部)	72 8	72 8	72 8	72 8	72 8	72 8	72 8	72 8	80 —	40 40
クリアーコート用樹脂のSP値	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9	9	9	9
架橋重合体微粒子とクリアーコート用樹脂とのΔSP値*2)	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	1.2	0.65	2.5	1.35	1.35
塗着時の固形分 (%)	75	72	76	73	73	71	68	70	85	40
塗着時の複素弾性率 (dyn/cm ²)	40	28	43	48	47	62	22	25	87	10
ベースコート単膜F. F. 値 *3)	1.71	1.68	1.67	1.69	1.69	1.73	1.7	1.68	1.69	1.68
保持率 (%) *4)	90.8	89.7	90.5	90	90.2	91.2	90.3	90.1	90.2	90
外観性 (Rs) *5)	83	84	82	83	83	84	85	83	83	82
付着性 *6)	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100

[0033]

* * [表5]

第5表

	比較例						
	1	2	3	4	5	6	7
ポリオール樹脂 (A) (部)	製造A 100	製造B 83.3	製造A 116.7	製造C 83.3	製造A 100	製造B 50	製造A 100
ポリオール樹脂のSP値 (2)	10	9.9	9.6	9.9	10	11.9	10
硬化剤 (B) 商品名*1) (部)	C-1158 43.8	C-1158 50	C-1158 35	C-1158 50	C-1158 43.8	BL3175 80	C-1158 43.8
架橋重合体微粒子 (C) (部)	B1 33.3	B2 33.3	B3 6.7	B4 33.3	B3 16.7	B6 33.3	B1 33.3
架橋剤濃度 (部) (%)	5	10	10	30	10	10	5
架橋重合体微粒子のSP値 (1)	10.35	11.5	9.65	10.55	9.65	12.5	10.35
ΔSP値 : (1) - (2)	0.35	1.6	0.05	0.65	0.35	0.6	0.35
メタリック顔料 (アルミペースト) (D) (部)	23.1	23.1	23.1	23.1	23.1	23.1	23.1
(A+B+C) 100部に対するDの固形分 (部) (A)/(B) 固形分比 (残りは(C))	15 60/30	15 50/40	15 70/28	15 50/40	15 60/35	15 30/60	15 60/35
表面調整剤 (部)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
紫外線吸収剤 (部)	10	10	10	10	10	10	10
希釈シンナー キシレン (部)	—	72	72	72	72	72	10
2-エチルヘキサノール トルエン	—	8	8	8	8	8	70
クリアーコート用樹脂のSP値	9.2	9.2	9.2	9.2	9.6	9	9
架橋重合体微粒子とクリアーコート用樹脂とのΔSP値*2)	1.15	2.3	0.45	1.35	0.05	3.5	1.35
塗着時の固形分 (%)	92	75	68	78	68	73	35
塗着時の複素弾性率 (dyn/cm ²)	105	41	22	61	22	33	1
ベースコート単膜F. F. 値 *3)	1.58	1.52	1.49	1.55	1.66	1.65	1.51
保持率 (%) *4)	89.1	89.3	72.4	78.5	63.3	87.7	68.8
外観性 (Rs) *5)	67	77	75	74	62	82	65
付着性 *6)	100/100	0/100	100/100	90/100	0/100	0/100	100/100

[0034] [注]

*1) ブロックイソシアネート化合物: BL3175
(住友バイエル (株) 社製、商品名、加熱残分75%、
1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート)。メラミン
樹脂: C-1158 (サイメル1158、三井サイテッ
ク社製、商品名、加熱残分80%)。

*2) クリアーコート用樹脂のSP値: 9.0 (ベルコ
ートNo. 6000クリアー、日本油脂 (株) 製、登録
商標中の樹脂のSP値)。9.2 (ベルコートNo. 6
200クリアー、日本油脂 (株) 製、登録商標中の樹脂
のSP値)。9.6 (フローシャインF-1クリアー、
50 日本油脂 (株) 製、登録商標中の樹脂のSP値)。

*3) 塗膜外観品質中フィリップフロップ性を示す値：関西ペイント(株)社製、商品名ALCOPE LMR-100により測定。

*4) 保持率(%) = { (クリアーコート塗装後の総合塗膜F.F値) / (ベースコート単膜F.F値) } × 100。

*5) 塗膜外観品質中平滑性、鮮明度を示す値：米国Hunter Lab社製、商品名DORIGON光沢計により測定。

*6) ベースコート、クリアーコート間の付着性
【0035】第4表から明らかなように、本発明による実施例1~10はいずれもフィリップフロップ性、外観性、付着性等に優れた塗膜が得られた。それに対して、比較例1では、塗着時の固形分が90重量%を超えるため外観性に劣る。比較例2では、ベースコート中の架橋重合体微粒子とポリオール樹脂とのΔSPが1.50を超えるためフィリップフロップ性、外観性、付着性に劣る。一方、比較例3では、反対にベースコート中の架橋重合体微粒子とポリオール樹脂とのΔSPが0.10未*

*満のためフィリップフロップ性、外観性に劣る。比較例4では、架橋重合体微粒子中の架橋剤濃度が25.0重量%を超えるためフィリップフロップ性、外観性、付着性に劣る。比較例5では、ベースコート中の架橋重合体微粒子とクリアーコート用樹脂とのΔSPが0.50未満のためベースコートのもどりムラが著しくて保持率が低く外観性、付着性に劣る。一方、比較例6では、反対にベースコート中の架橋重合体微粒子とクリアーコート用樹脂とのΔSPが3.00を超えるため付着性に劣る。比較例7では、塗着時の複素弾性率が5 dyn/cm²未満のためベースコートのもどりムラが著しくて保持率が低く外観性に劣る。

【0036】

【発明の効果】本発明のメタリック塗装方法によれば、特定のベースコート上にクリアーコートをウエットオンウエット方式により塗装し、同時に硬化させることにより被塗物に対して良好な塗膜外観品質、付着性等を有する機能性塗膜を簡便な方法で付与することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C09D 175/04

201/06

識別記号

FI

C09D 175/04

201/06